

La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé de formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alcoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, acétamido; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;; Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub>, Z<sub>c</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub>; sous réserve que: lorsque Z<sub>a</sub> désigne un atome de carbone porteur d'un radical R<sub>2</sub>, Z<sub>b</sub> représente un atome d'azote et Z<sub>c</sub> désigne un atome de carbone porteur d'un radical R<sub>3</sub>; lorsque Z<sub>a</sub> désigne un atome d'azote, Z<sub>b</sub> représente un atome de carbone porteur d'un radical R<sub>4</sub> et Z<sub>c</sub> désigne un atome d'azote; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> représentent notamment hydrogène; alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié; aryle éventuellement substitué ...; n vaut 1 ou 2; au moins une base d'oxydation. Elle concerne également le procédé de teinture mettant en oeuvre une telle composition.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT  
DES S-OXYDE-THIAZOLO-AZOLES ET/OU DES S,S-DIOXYDE-THIAZOLO-  
AZOLES ; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS,  
PROCEDE DE TEINTURE**

5

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux, contenant à titre de coupleur au moins un composé S-oxyde-thiazolo-  
azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole et au moins une  
10 base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés  
généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou  
bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui,  
associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus  
de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines  
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
25 hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

inconvenient sur le plan toxicologique , elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant, à titre de coupleurs, des composés S-oxyde-thiazolo-

15

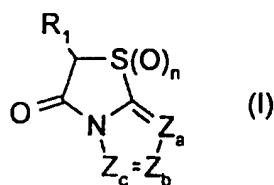
azoles et/ou S,S-dioxyde-thiazolo-azoles en présence d'une base d'oxydation.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé S-oxyde-thiazolo-azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole de formule (I) et/ou au moins l'un de leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- 5 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore ou le fluor ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthoxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthyl-carbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 10 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyoxaloyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 15 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 20 2-benzothiazolythio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocyano ; un radical alkyloxythiocarbonylthio (tel que dodécyloxythio carbonylthio) ; un radical sulfonamido (tel que benzènesulfonamido, N-éthyltoluène sulfonamido), un radical pentafluorobutanamido ; un radical 25 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical

- 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical  $\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}}$  avec  $\text{R}^{\text{III}}$  et  $\text{R}^{\text{IV}}$  représentant, identiques ou différents, un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un radical carboxyle, un radical alcoxycarboxyle, un radical alkyloxy-carbonylamino, un radical aryloxy-carbonylamino, un radical sulfonyloxy tel que méthanesulfonyloxy, un radical alcoxycarbonyloxy tel que méthoxycarbonyloxy, éthoxycarbonyloxy ou un radical aryloxy-carbonyloxy tel que phényloxy-carbonyloxy ;
- 5
- $\text{Z}_a$ ,  $\text{Z}_b$  et  $\text{Z}_c$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  ou  $\text{R}_4$  ; sous réserve que :
- 10
- lorsque  $\text{Z}_a$  désigne un atome de carbone porteur d'un radical  $\text{R}_2$ , alors  $\text{Z}_b$  représente un atome d'azote et  $\text{Z}_c$  désigne un atome de carbone porteur d'un radical  $\text{R}_3$  ;
  - 15
  - lorsque  $\text{Z}_a$  désigne un atome d'azote, alors  $\text{Z}_b$  représente un atome de carbone porteur d'un radical  $\text{R}_4$  et  $\text{Z}_c$  désigne un atome d'azote ;
- 20
- $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux  $\text{R}$  choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux  $\text{R}$  tels que précédemment définis) ; un atome d'halogène (tel que le brome, le chlore ou le fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical alkylamino ; un radical acylamino ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ; un radical acyloxy ; un radical
- 25
- 30

carbamoxyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ;  
un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical  
aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical  
aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical nitro ; un radical  
5 sulfonyle ; un radical hydroxy ; un radical mercapto ou un radical  
trifluorométhyle ;

- n vaut 1 ou 2 ;

10 - et au moins une base d'oxydation.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être  
choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les  
tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

15

Parmi les radicaux  $R_1$  de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux  
choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alcoxy  
en  $C_1-C_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  
 $C_1-C_4$ , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle, un radical acyloxy, benzyloxy  
20 ou alkylthio en  $C_1-C_4$  ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par  
un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un carboxyle ou un groupe  
trifluorométhyle ; un radical alkylamido en  $C_1-C_4$  ; un radical phénylamido ; un  
radical  $NR^{III}R^{IV}$  avec  $R^{III}$  et  $R^{IV}$  représentant, identiques ou différents, un alkyle  
en  $C_1-C_4$  ou un hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical carboxyle ; un radical  
25 alcoxycarboxyle en  $C_1-C_4$  ou un atome d'halogène tel que le chlore ou le  
brome.

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux  $R_1$  choisis dans le  
groupe constitué par hydrogène, chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ;  
30 acyloxy ; acétamido et diméthylamino.

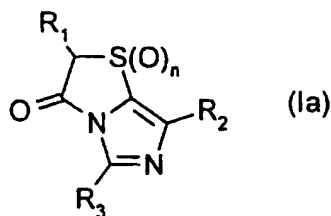
Parmi les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  de la formule (I), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , linéaire ou ramifié ; aryle ; aryle substitué par un atome d'halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un  
 5 groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio tel que méthylthio, éthylthio ; arylthio tel que phénylthio ; carbamoyle tel que N-éthylcarbamoyle ; sulfonyle tel que méthylsulfonyle ; alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxy-carbonyle tel que phénoxy-carbonyle ; acyle tel que acétyle ou propionyle.

10

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  de la formule (I) choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , linéaire ou ramifié (tel que méthyle, éthyle, isopropyle) ; phényle ; phényle substitué par un atome d'halogène, un radical méthoxy, un  
 15 groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

Parmi les composés de formule (I) de l'invention préférentiels, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

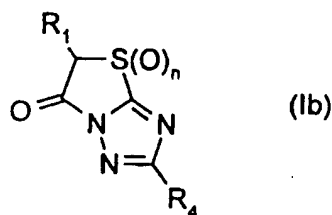
20 i) les composés de formule (Ia) suivante :



dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ;  $R_2$  et  $R_3$   
 25 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical phényle ;  $n$  vaut 1 ou 2.



i) les composés de formule (Ib) suivante :



- 5 dans laquelle  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou de chlore ;  $R_4$  désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle, un radical phényle, un radical trifluorométhyle ou un radical cyano ;  $n$  vaut 1 ou 2.

Parmi les composés de formule (Ia) de l'invention particulièrement préférés, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

- le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- 15 - le sulfoxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-nitro-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-phényl-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;

20

Parmi les composés de formule (Ib) de l'invention particulièrement préférés, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 25 - le sulfoxyde de 4-éthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-isopropyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-propyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;

- le sulfoxyde de 4-trifluorométhyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 5 - le S,S-dioxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;

Les composés de formule (I) de la présente invention, leurs intermédiaires de  
synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les documents  
10 suivants :

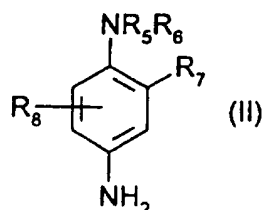
- JP 07 09 84 89 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- 15 - Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;
- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.
- J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 2188 ;
- Liebigs Ann. Chem., 744, 1971, 51 ;
- 20 - J. Chem. Soc, 1949, 1160 ;
- Bull. Chem., Soc. Chim. Belg., 75, 1966, 358

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de  
préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition  
25 tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ  
de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la  
composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases  
30 d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les

bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

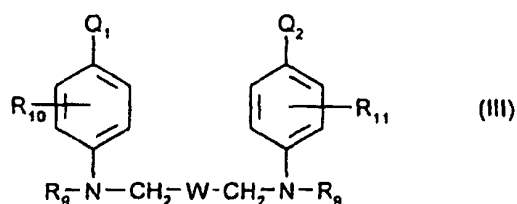
- 10 -  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),
- $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
- 15 -  $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- $R_8$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .
- 20 Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque  $R_7$  est différent d'un atome d'hydrogène, alors  $R_5$  et  $R_6$  représentent de préférence un atome d'hydrogène et  $R_7$  est de préférence identique à  $R_8$ , et lorsque  $R_7$  représente un atome d'halogène, alors  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_8$  représentent de préférence un atome d'hydrogène.

25

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,

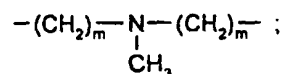
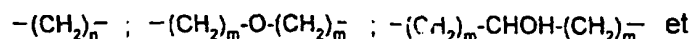
la 2-β-hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl  
paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le  
4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine,  
5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation  
dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les  
composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un  
10 acide :



dans laquelle :

- $Q_1$  et  $Q_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{12}$   
dans lequel  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ -  
15  $C_4$ ,
- $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,  
monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ou aminoalkyle en  
 $C_1$ - $C_4$  dont le reste amino peut être substitué,
- $R_{10}$  et  $R_{11}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou  
20 d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,
- $W$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux  
suivants :



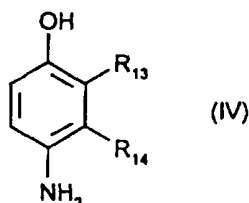
dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$   
25 est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15 Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),
- 25 étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>13</sub> ou R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène.

Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl

pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

15 Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène,  
25 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates  
5 et les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.  
10 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en  $C_1-C_4$ , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le  
15 phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en  
20 poids environ.

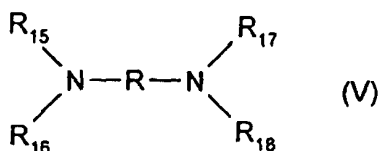
Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres  
25 kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide  
30 citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.



Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

5



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub>,  
10 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des  
15 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des  
20 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés  
25 complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et  
5 notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des fibres  
10 kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie  
15 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de  
20 l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition  
25 tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on  
30 lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5

## EXEMPLES

### EXEMPLES 1 ET 2 DE PROCÉDE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé la composition tinctoriale, conformes à l'invention, suivante  
10 (teneurs en grammes) :

|    |   |         |
|----|---|---------|
|    | - le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-               |         |
|    | -oxothiazolo [2,3-e]imidazole (coupleur) (*)        | 0,645 g |
|    | - 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation) | 0,498 g |
| 15 | - Ethanol   | 20,0 g  |
|    | - Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>               | 10,0 g  |
|    | - Métabisulfite de sodium                           | 0,228 g |
|    | - Agent séquestrant                                 | q.s     |
|    | - Eau déminéralisée qsp                             | 100 g   |

20

(\*) Le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e] imidazole est synthétisé selon le procédé décrit dans le brevet JP 07098489 et les articles Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 et J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 2188 -;

**EXEMPLE 1**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à  $6.10^{-3}$  mole %.

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

**EXEMPLE 2**

15 Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

**EXEMPLES 3 ET 4 DE PROCÉDE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

On a préparé la composition tinctoriale, conforme à l'invention, suivante (teneurs en grammes) :

|    |   |         |
|----|---|---------|
| 5  | - le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-               |         |
|    | -oxothiazolo [2,3-e]imidazole (coupleur)            | 0,645 g |
|    | - 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation) | 0,498 g |
|    | - Ethanol   | 20,0 g  |
| 10 | - Tampon $K_2HPO_4/KH_2PO_4$ (1,5 M/1M)             | 10 g    |
|    | - Métabisulfite de sodium                           | 0,228 g |
|    | - Agent séquestrant                                 | q.s     |
|    | - Eau déminéralisée qsp                             | 100 g   |

**EXEMPLE 3**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à  $6.10^{-3}$  mole %.

20

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

25 dans la gamme des rouges.

**EXEMPLE 4**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

5

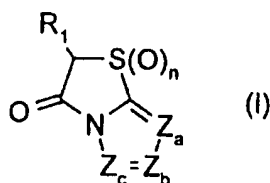
Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

10 dans la gamme des rouges.

## REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,  
 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé S-oxyde-thiazolo-azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole de formule (I) et/ou au moins  
 10 l'un de leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

15 - R<sub>1</sub> représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical alkyloxythiocarbonylthio ; un radical sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ;  
 20 un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup>  
 25 représentant, identiques ou différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxyle, un radical alcoycarboxyle, un radical alkyloxy-carbonylamino, un radical aryloxy-carbonylamino, un radical sulfonyloxy, un radical alcoxy-carbonyloxy ou un radical aryloxy-carbonyloxy ;



-  $Z_a$ ,  $Z_b$  et  $Z_c$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  ; sous réserve que :

5

- lorsque  $Z_a$  désigne un atome de carbone porteur d'un radical  $R_2$ , alors  $Z_b$  représente un atome d'azote et  $Z_c$  désigne un atome de carbone porteur d'un radical  $R_3$  ;

10

- lorsque  $Z_a$  désigne un atome d'azote, alors  $Z_b$  représente un atome de carbone porteur d'un radical  $R_4$  et  $Z_c$  désigne un atome d'azote ;

15

-  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical alkylamino ; un radical acylamino ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxy-carbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxy-carbonyle ; un radical carboxyle ; un radical nitro ; un radical sulfonyle ; un radical hydroxy ; un radical mercapto ; un radical trifluorométhyle ;

30

- n vaut 1 ou 2 ;

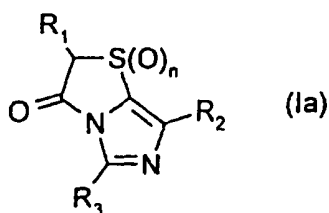
- et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les  
5 radicaux  $R_1$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alcoxy en  $C_1-C_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle, un radical acyloxy, benzyloxy ou alkylthio en  $C_1-C_4$  ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un  
10 carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical alkylamido en  $C_1-C_4$  ; un radical phénylamido ; un radical  $NR^III R^IV$  avec  $R^III$  et  $R^IV$  représentant, identiques ou différents, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un radical carboxyle ; un radical alcoxy-carboxyle en  $C_1-C_4$  ou un atome d'halogène.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_1$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ; aryle ; aryle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ;  
25 cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio ; arylthio ; carbamoyle ; sulfonyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxy-carbonyle ; acyle.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par  
30 un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ;

phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

i) les composés de formule (Ia) suivante :

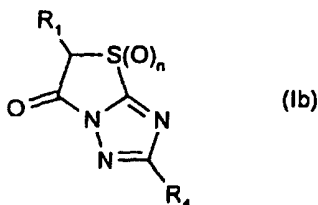


10

dans laquelle R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical phényle ; n vaut 1 ou 2.

15

i) les composés de formule (Ib) suivante :



- 20 dans laquelle R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle, un radical phényle, un radical trifluorométhyle ou un radical cyano ; n vaut 1 ou 2.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ia) sont choisis dans le groupe constitué par :

- le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- 5 - le sulfoxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-nitro-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- 10 - le S,S-dioxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-phényl-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ib) sont choisis dans le groupe constitué par :

- 15 - le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-éthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-isopropyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-propyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 20 - le sulfoxyde de 4-trifluorométhyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 25 - le S,S-dioxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les benzènesulfonates, les lactates, les tosylates et les acétates.

10. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs.
- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, le glycérol, les glycols et

éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes,  
de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des  
10 fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

19. Utilisation des composés de formule (I) ou de leurs sels d'addition avec un  
acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, à titre de  
coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres  
15 kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux, en association avec au moins un base d'oxydation.

20. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des  
fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait  
20 qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que  
définie à l'une quelconque des revendication 1 à 18, la couleur étant révélée à  
pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au  
moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une  
composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon  
25 séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent  
oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les  
bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01520

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 026 474 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT)<br>8 April 1981<br>see page 15 - page 19; claims   | 1-22                  |
| A          | DE 41 33 957 A (WELLA AG) 15 April 1993<br>see the whole document  | 1-22                  |
| A          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 12,<br>18 September 1995<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 156283,<br>page 895; column r;<br>XP002030432<br>cited in the application<br>see abstract<br>& JP 00 798 489 A (KONISHIROKU PHOTO IND) | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1997

Date of mailing of the international search report

01/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01520

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|---|--|
| EP 26474 A                                | 08-04-81            | DE 2939304 A<br>BR 8008827 A<br>WO 8100811 A<br>JP 56501244 T<br>US 4620850 A                 | 16-04-81<br>30-06-81<br>02-04-81<br>03-09-81<br>04-11-86             |
| DE 4133957 A                              | 15-04-93            | BR 9205395 A<br>DE 59207951 D<br>WO 9307849 A<br>EP 0562061 A<br>ES 2058040 T<br>US 5380340 A | 21-06-94<br>06-03-97<br>29-04-93<br>29-09-93<br>01-11-94<br>10-01-95 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/01520

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A           | EP 0 026 474 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT)<br>8 avril 1981<br>voir page 15 - page 19; revendications<br>---  | 1-22                          |
| A           | DE 41 33 957 A (WELLA AG) 15 avril 1993<br>voir le document en entier<br>---  | 1-22                          |
| A           | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 12,<br>18 septembre 1995<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 156283,<br>page 895; colonne r;<br>XP002030432<br>cité dans la demande<br>voir abrégé<br>& JP 00 798 489 A (KONISHIROKU PHOTO IND)<br>----- | 1-6                           |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (selle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document usé pour publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/12/1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/01520

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 26474 A                                      | 08-04-81               | DE 2939304 A                            | 16-04-81               |
|   |                        | BR 8008827 A                            | 30-06-81               |
|   |                        | WO 8100811 A                            | 02-04-81               |
|   |                        | JP 56501244 T                           | 03-09-81               |
|   |                        | US 4620850 A                            | 04-11-86               |
| -----   |                        |   |                        |
| DE 4133957 A                                    | 15-04-93               | BR 9205395 A                            | 21-06-94               |
|   |                        | DE 59207951 D                           | 06-03-97               |
|   |                        | WO 9307849 A                            | 29-04-93               |
|   |                        | EP 0562061 A                            | 29-09-93               |
|   |                        | ES 2058040 T                            | 01-11-94               |
| -----   |                        |   |                        |
|   |                        | US 5380340 A                            | 10-01-95               |